

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06017040  
PUBLICATION DATE : 25-01-94

APPLICATION DATE : 12-02-92  
APPLICATION NUMBER : 04025491

APPLICANT : KURAIOTETSUKU KK;

INVENTOR : KOBAYASHI AKIO;

INT.CL. : C09K 5/04 C09K 5/00

TITLE : REFRIGERANT FOR REFRIGERATOR

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain economically a refrigerant for a refrigerator having a refrigerative capacity superior to that of a fluorocarbon refrigerant, dispensing with high pressure and being free from the problem in flammability by mixing propane with a specified gas in a specified ratio.

CONSTITUTION: The refrigerant is prepared by mixing propane with liquefied carbon dioxide in an amount to give an ignitability limit value or larger, desirably in a mixing ratio of the propane to the liquefied carbon dioxide in the liquid phase of 8:2-6:4 (by mole). Namely, propane is used as the principal component to be mixed with liquefied carbon dioxide in an amount to give a concentration in the liquid phase of 30-35mol%.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-17040

(43)公開日 平成6年(1994)1月25日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 9 K 5/04  
5/00

識別記号  
Z A B  
F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(21)出願番号

特願平4-25491

(22)出願日

平成4年(1992)2月12日

(71)出願人 000104870

クライオテック株式会社

神奈川県横浜市鶴見区矢向1丁目15番1号

(72)発明者 小林 昭夫

神奈川県伊勢原市石田746

(73)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 冷凍機用冷媒

(57)【要約】

【構成】 プロパンに液化炭素ガスが発火限界値以上混合されてなるもの、好ましくはプロパンと液化炭素ガスの液相における混合比が、モル比で8:2~6:4の範囲である冷凍機用冷媒。

【効果】 液化炭酸ガス単独のような高圧力の必要がなく、特に前者においてはプロパンの可燃性という問題も解決でき、しかも冷凍能力でフロン系を上回るものである。また工業用フロン系冷媒の1kgあたりの価格は、プロパンおよび液化炭酸ガスの十数倍であるから、本発明の冷媒はフロン系のものに比べてはるかに経済的である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロパンに液化炭素ガスが発火限界値以上混合されてなることを特徴とする冷凍機用冷媒。

【請求項2】 プロパンと液化炭素ガスの液相における混合比がモル比で8:2~6:4であることを特徴とする冷凍機用冷媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は冷凍機に用いられる冷媒に関し、特にフロン系冷媒に代替しうる有用な冷媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に冷凍機による冷却作用は、図1に示すような乾き蒸気圧縮サイクルによる冷凍サイクルで表される。図1において1から2は蒸発過程、2から3は圧縮過程、3から4は凝縮過程、4から1は自由膨張過程であって、この方向で一巡すると、温度T<sub>1</sub>(K)の低温で冷媒1kgが周囲から熱量q<sub>1</sub>を吸収し、凝縮器では温度T<sub>2</sub>の常温で熱量q<sub>2</sub>を放出する。

【0003】 上記冷凍サイクルに用いられる冷媒は、以下のようないくつかの条件を具備することが求められる。第一に沸点が低い、すなわち冷却到達温度が低いことである。第二に臨界温度が常温である、すなわち常温で凝縮できることである。第三に蒸発潜熱が大きい、すなわち冷媒1kgあたりの冷却熱量が大きいことである。第四に蒸気密度が大きい、すなわち装置容積が小さくて済むことである。第五に圧縮比が小さい、すなわち圧縮効率が小さくて済むことである。第六に分解性、腐食性、毒性がないことである。

【0004】 以上の条件を具備する代表的冷媒として、フロン12、フロン22、プロパン、液化炭酸ガスが挙げられる。このうちプロパンは可燃性であること、また液化炭酸ガスは高圧力での使用が必要であるという難点があった。したがって、特殊な場合を除き、これまでには\*

\* フロン系のものが広く用いられてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近時フロンは、地球オゾン層の破壊につながるものとして、その大気中への放散が厳しく規制されており、冷凍機のように閉鎖環境で使用される場合でも、その漏洩や廃棄における処理が必要な時代になりつつある。

【0006】 本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、冷凍サイクルにおいてフロン系冷媒に代わる優れた冷媒を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の冷凍機用冷媒はプロパンを主成分とし、これに液化炭酸ガスを混合した混合系とすることを前記課題の解決手段とした。

【0008】

【作用】 一般にプロパンのような可燃性ガスに、不活性ガスを発火限界値以上混合すると、可燃性ガスの爆発を防止することができる。本発明はこの不活性ガスとして、それ自体優れた冷媒である液化炭酸ガスを用いた。

さらにこのような混合系では、液化炭酸ガス単独の場合より、凝縮圧力が低減できるという利点がある。

【0009】

【実施例】 以下、本発明を詳しく説明する。表1は各冷媒について、本発明者の創出による物性値の近似式を用いて計算しその特性を比較したものである。ただしサイクルの全実効率をη=0.5、圧縮比をZ=6と一律に設定した。表1において、成績係数εは冷凍効率q(Kcal)と圧縮機の仕事量W(Kcal)の比であり、図1においてε=q/Wと表わされる。この成績係数εは一般的に冷凍サイクルの構成と冷媒の選定に重要な指標となるものである。また冷凍熱量q<sub>1</sub>は、冷凍蒸気1m<sup>3</sup>あたりの吸収熱量を表わし、装置の大きさの尺度となるものである。

【表1】

冷媒	フロン-22	フロン-12	プロパン	CO <sub>2</sub>
蒸発温度 T <sub>1</sub> [K]	249	252	251	234
蒸発圧力 P <sub>1</sub> [atm]	2.1	1.4	2.1	9.3
凝縮温度 T <sub>2</sub> [K]	308	308	308	298
凝縮圧力 P <sub>2</sub> [atm]	12.4	8.4	12.6	55.8
圧縮比 Z [-]	6	5	5	6
冷凍熱量 q <sub>1</sub> [Kcal/m <sup>3</sup> ]	355	227	317	4758
全実効率 η [% × 10 <sup>-2</sup> ]	0.5	0.5	0.5	0.5
成績係数 ε [Kcal/Kcal]	1.91	1.76	1.59	5.49

【0010】 表1より、成績係数εは、液化炭酸ガスが最大で、フロン22とフロン12がそれに続き、プロパンがやや小さい。また冷凍熱量q<sub>1</sub>は、液化炭酸ガスはフロン12の21倍、フロン22の13倍であり、プロパンはほぼフロン22に匹敵している。このように液化

炭酸ガスは成績係数ε、冷凍熱量q<sub>1</sub>共に大きく、冷凍能力の点で優れているが、凝縮圧力P<sub>2</sub>が極めて大きいという実用上の欠点がある。したがって、本発明の冷媒においては、プロパンを主成分として使用する。

【0011】 そこで、プロパンと液化炭酸ガスの液相に

3

おける混合比を、モル比で 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4 とし、これらの混合物の冷媒として使用したときの成績係数  $\epsilon$ 、冷凍熱量  $q_v$  を、表 1 と同様に算出すると表 2 のようになる。ただし表 2 においては、蒸発温度  $T_1$ 、凝\*

\* 縮温度  $T_2$ 、およびサイクルの全実効率  $\eta$  を 50 % と一緒に設定した。

【表 2】

混合濃度比(プロパン:CO <sub>2</sub> )	8 : 2	7 : 3	6 : 4
蒸発温度 $T_1$ [K]	233	233	233
蒸発圧力 $P_1$ [atm]	2.6	3.4	4.2
凝縮温度 $T_2$ [K]	298	298	298
凝縮圧力 $P_2$ [atm]	20.1	25.2	30.3
圧縮比 $Z$ [---]	7.7	7.4	7.2
冷凍熱量 $q_v$ [Kcal/m <sup>3</sup> ]	1875	2221	2471
全実効率 $\eta$ [% × 10 <sup>-2</sup> ]	0.5	0.5	0.5
成績係数 $\epsilon$ [Kcal/Kcal]	2.94	3.07	3.18

表 2 の結果から明らかなように、上記混合物はいずれも、成績係数  $\epsilon$ 、冷凍熱量  $q_v$  においてフロン系を上回るものである。また上記混合物の凝縮圧力  $P_2$  は、液化炭酸ガス単独に比べ、低減されている。

【0012】次にプロパンの発火限界について説明する。図 2 はプロパン-一炭酸ガス-空気の発火制御範囲を示している（化学工学協会編、物性定数 6 集 11 頁参照）。よってプロパンに混合する液化炭酸ガスの液相における濃度を 30 mol% 以上にすれば、万一、プロパン-液化炭酸ガス混合物が漏洩しても、常に発火限界外にあることになり、常用の漏洩探知機により安全に措置することができる。一方液化炭酸ガスの濃度を上げることは、すでに述べたように圧力の点から好ましくない。したがってプロパンに混合する液化炭酸ガスの液相における濃度は、30 ~ 35 mol% の範囲が最適であるといえる。

【0013】また本発明の冷媒は、液化炭酸ガスとプロパンを混合したものであるが、炭酸ガスとプロパンは、極性がいずれもゼロであって、両者の混合に障害はない、正常な気液平衡を示すと考えられる。ただし一般に低温の液体は、エントロピーが小さいため、単に液-液を混合しただけでは均一な混合状態は得られない。このため低圧（例えば 25 °C, 1.0 atm）のプロパンの液相に、高圧の炭酸ガスをバブルする方法、または高圧のガ

スーガスを膨張させて液化する方法などで混合させることが必要である。

【0014】また気液平衡における組成変化については、開放系においては問題となるが、本発明の冷媒は閉鎖系で用いるので、極端な組成変化は起きないと考えられる。

## 【0015】

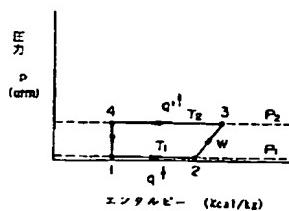
【発明の効果】以上説明したように本発明の冷凍機用冷媒は、プロパンに液化炭素ガスが発火限界以上混合されてなるもの、好ましくはプロパンと液化炭素ガスの液相における混合比が、モル比で 8 : 2 ~ 6 : 4 の範囲であるものである。したがって、液化炭酸ガス単独のような高圧力の必要がなく、特に前者においてはプロパンの可燃性という問題も解決でき、しかも冷凍能力でフロン系を上回るものである。また工業用フロン系冷媒の 1 kgあたりの価格は、プロパンおよび液化炭酸ガスの十数倍であるから、本発明の冷媒はフロン系のものに比べてはるかに経済的である。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】乾き蒸気圧縮サイクルによる冷凍サイクルを表わす図である。

【図 2】プロパン-一炭酸ガス-空気の発火制御範囲を示す図である。

【図 1】



(4)

特開平6-17040

【図2】

